

I ポリ塩化ビフェニルの分析法

1 対象物質

ポリ塩化ビフェニル(PCB)

2 目標検出限界

目標検出限界値(注1)を表1に示す。

表1 目標検出限界値(注2)

対象物質	水質 (ng/L)	底質(μg/kg, wet)	生物 (μg/kg)
塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
二塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
三塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
四塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
五塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
六塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
七塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
八塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
九塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)
十塩化ビフェニル	10 (0.01)	1 (0.001)	1 (0.001)

() は、高分解能 MS における検出限界である。

3 分析法概要

水質試料は、サロゲート物質を添加後、ヘキサンで液液抽出するか固相抽出カートリッジなどで抽出して脱水・濃縮する。次に、濃縮液をシリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップして、GC/MS-SIMで測定する。

底質試料及び生物試料は、サロゲート物質を添加後、1M KOH/エタノール溶液を用いてアルカリ分解を行い、ヘキサン抽出する。次に、ヘキサン抽出液を濃硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップして GC/MS-SIMで測定する。

なお、定量は、サロゲート物質を内標準とした同位体希釈法を用いて各塩素数毎に行う(注3)。

4 試薬・器具

(1) 試薬

- 対象物質：市販標準混合液(例：表2に示す Wellington Laboratories の BP-WD または、表3の Wellington Laboratories の BP-MS)。または、KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 (100mg/L 等量混合液及び 400mg/L 標準液がジーエルサイエンスから発売予定)

表2 Wellington Laboratories の BP-WD に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
2-Chlorobiphenyl	1
4-Chlorobiphenyl	3
2,6-Dichlorobiphenyl	10
4,4'-Dichlorobiphenyl	15
2,2',6-Trichlorobiphenyl	19
3,4,4'- Trichlorobiphenyl	37
2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl	54
3,3',4,4'- Tetrachlorobiphenyl	77
2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl	104
3,3',4,4',5- Pentachlorobiphenyl	126
2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	155
3,3',4,4',5,5'- Hexachlorobiphenyl	169
2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	188
2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorobiphenyl	189
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	202
2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl	205
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	206
2,2',3,3',4,5,5',6,6'- Nonachlorobiphenyl	208
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	209

表3 Wellington Laboratories の BP-MS に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74, 77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

・ サロゲート物質：市販標準混合液（例：表4に示す Wellington Laboratories の MBP-CG）

表4 Wellington Laboratories の MBP-CG に含まれる ¹³C ラベル化 PCB

PCB Congener	IUPAC No.
4-Chloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	3
4,4'- Dichloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	15
2,4',5- Trichloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	31
2,2',5,5'- Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	52
2,3',4,4',5- Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	118
2,2',4,4',5,5'- Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	153
1. 2,2',3,4,4',5,5'- Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5'- Octachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'- Decachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	209

- ・ シリンジスパイク：多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物（例ペリレン d12）
- ・ 有機溶媒：残留農薬分析用（1000 倍濃縮保証）
- ・ ガラス繊維ろ紙（水試料ろ過用）：保留粒子径 1 μm のバインダーを含まないもの。
使用前にアセトン及び精製水で十分に洗浄する。
- ・ 無水硫酸ナトリウム，塩化ナトリウム：残留農薬試験用，または試薬特級を 700 で 8 時間加熱後，放冷したもの。
- ・ 精製水：蒸留水など化学分析用の水をヘキサンで 2 回洗浄したもの。
- ・ ODS 又はポリスチレン系樹脂などを充填した固液抽出用カートリッジまたはディスク：使用前に溶出溶媒及び精製水で十分に洗浄する。
- ・ シリカゲルカートリッジカラム：例，Sep-Pak Plus Silica Cartridge (690 mg) (Waters 社製)，使用直前にパックを開封し，ヘキサン 10ml で洗浄する。
- ・ 還元銅：有機元素分析用還元銅（60～80 メッシュ）。使用直前に使用する溶媒で洗浄する。ヘキサン中で保存する。
- ・ 水酸化カリウム：試薬特級
- ・ 硫酸：特級硫酸（96%）
- ・ 1M KOH / エタノール溶液：水酸化カリウムの含量を考慮して，1M となる量をガラス製三角フラスコに秤り取り，所定量のエタノールを加えた後，テフロン被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて水酸化カリウムを溶解させる。用時調製する。
- ・ 5%含水シリカゲル：カラムクロマト用シリカゲル（和光純薬社製ワコーゲル C-200）を 130 で 15 時間加熱活性化した後，95g を 300ml の褐色共栓（透明摺）付き三角フラスコに秤取り，密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら，ホールピペットを用いて精製水 5ml を滴下して含水させ，密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に，振とう器で 30 分間振とうした後，デシケータ（乾燥剤：シリカゲル）中に密栓して 15 時間以上保存したものを使用する。

- ・ ガラス繊維ろ紙（底質試料用）：例，GF/A（Whatman社製）
- ・ その他の試薬：試薬特級

（２）器具及び装置

- ・ シリカゲルカラム：テフロンコック付きの長さ 30cm，内径 10mm のガラスカラムに 5% 含水シリカゲル 5g をヘキサンを用いて湿式充填し，上部に無水硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に，ヘキサン 40ml で洗浄する。なお，市販の大容量シリカゲルカートリッジを使用してもよい。
- ・ 振とう器
- ・ 還流冷却装置
- ・ ロータリーエバポレータ（恒温槽付き）
- ・ 分液漏斗
- ・ 減圧ろ過装置
- ・ 超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）
- ・ 遠心分離器
- ・ ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：GC は，キャピラリーカラム対応のもの。MS は，四重極型 MS または高分解能 MS。

5 試料の前処理

（１）水質（注４）

試料 1L（注５）を 2L の分液ロートに採取し，試料容器（ガラス製）はアセトン 10ml で 2 回洗浄した後，得られたアセトン洗液を分液ロート内の試料水に合わせる（注６）。塩化ナトリウム 30g（海水は無添加）及びサロゲート物質（10ng～100ng，測定装置の感度による）を加え十分混合して溶解後，ヘキサン 100ml を加えて約 10 分間振とう抽出し，十分静置してヘキサン相を採取する。水相はヘキサン 50ml を用いて振とう抽出操作を更に 1 回繰り返して，得られたヘキサン抽出液は 200ml のビーカーに合わせ，無水硫酸ナトリウムで脱水後，200ml のナス型フラスコに移して，ロータリーエバポレータを用いて 30 で約 1ml まで減圧濃縮し，前処理液とする（注７）。

（２）底質・生物

試料 20g を 200ml のナス型フラスコに採取（注８）し，サロゲート物質（10ng～100ng）を添加後，1M KOH／エタノール溶液 50ml を加えて還流冷却管に装着し，水浴中（80）で 1 時間アルカリ分解する（注９）。分解終了後，還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し，冷却管上部からヘキサン 50ml を加える（注 10）。得られた分解液は，ガラスろ紙（GF/A）を用いて減圧ろ過し，ナス型フラスコ内の残渣は，エタノール／ヘキサン（1：1）20ml 及びヘキサン 30ml を用いてろ過装置に洗い込みろ過する（注

11)。ろ液を少量のヘキサンを用いて、300mlの分液ロートに移し、精製水50mlを加えた後、10分間振とう抽出し、十分静置する（生物試料の場合は、減圧ろ過操作を省略し、分解液をエタノール/ヘキサン（1：1）20mlを用いて300mlの分液ロートに移して、50mlの精製水を加えて振とう抽出する）（注12）。ヘキサン相を300mlの分液ロートに移し、水相はヘキサン50mlを用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は300mlの分液ロートに合わせ、硫酸50mlを加えて振とう洗浄する（注13）。この硫酸洗浄を硫酸相がきれいになるまで繰り返した後、ヘキサン相を精製水で3回洗浄する。ヘキサン相を200mlのビーカーに移し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、200mlのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて30分で約3mlまで減圧濃縮し、前処理液とする（注7）。

6 試料液の調製

(1) 水質

予めヘキサン10mlで洗浄したシリカゲルカートリッジカラムに10mlのスピッツ型試験管をセットした後、注射筒を用いて前試料液（注14）をカラムに負荷して液面をカラムヘッドまで下げる。少量のヘキサンで濃縮容器を洗浄し、カラムに負荷した後、予め求めていた量のヘキサンを流して目的物質を溶出する（注15）。次に、溶出液に窒素ガスを吹き付けて1mlまで濃縮し、シリンジスパイクを添加して（100ng、測定装置の感度による）試料液とする。

(2) 底質・生物（注16）

シリカゲルカラム（または、大容量シリカゲルカートリッジ）に50mlのナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷して液面をカラムヘッドまで下げる。少量のヘキサンで濃縮容器を洗浄し、カラムに負荷した後、予め求めていた量のヘキサンを一滴/秒の速度で流し目的物質を溶出する（注15）。次に、溶出液（注17）をロータリーエバポレータを用いて30分で約3mlまで減圧濃縮し（注7）、さらにヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて1mlまで濃縮し、シリンジスパイクを添加して（100ng、測定装置の感度による）試料液とする。

7 空試験液の調製

試料を用いずに「5 試料の前処理」及び「6 試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試料液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

8 標準液の調製

対象物質及びサロゲート物質が溶液以外の場合は、10mgを正確に秤取り、ヘキサンを

加えて正確に 100ml とし, 100 µg/ml の標準原液を調製する。次に, 標準原液をヘキサンで適宜希釈混合して所定の濃度の混合標準液を調製する(注18)。全ての標準原液及び標準液は, 暗所 -20 以下で保存し, 有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

9 測定

(1) GC / 四重極型MSの測定条件(注19)(注20)

- ・ 使用カラム: キャピラリーカラム(例: 長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 µm)
- ・ 液相: 5%フェニルメチルシリコン等(例: J & W社 DB-5MS, HP社 Ultra2, SGE HT8 など)
- ・ カラム温度: (例) 70 (2分) - 30 /分 - 170 - 5 /分 - 300 (10分)
- ・ 注入法: スプリットレス法, パージ開始時間: 1.5 分
- ・ 注入量: 1 ~ 2 µL
- ・ 注入口温度: 250
- ・ キャリヤーガス: He 線速度: 40cm/sec
- ・ イオン化条件: EI法 イオン源温度: 装置指定温度 イオン化電圧: 70 eV

表5 対象物質の測定イオン(注21)

対象物質	定量イオン	確認イオン
塩化ビフェニル	188.0	190.0, 152.0
二塩化ビフェニル	222.0	224.0, 152.0
三塩化ビフェニル	256.0	258.0, 186.0
四塩化ビフェニル	289.9	291.9, 293.9
五塩化ビフェニル	325.9	323.9, 327.9
六塩化ビフェニル	359.8	361.8, 357.8
七塩化ビフェニル	393.8	395.8, 397.8
八塩化ビフェニル	429.8	427.8, 431.8
九塩化ビフェニル	461.7	463.7, 465.7
十塩化ビフェニル	497.7	499.7, 495.7

表6 サロゲート物質の測定イオン(注21)(注22)

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
塩化ビフェニル (4-Chloro[13C12]biphenyl)	200.1	202.1
二塩化ビフェニル (4,4'-Dichloro[13C12]biphenyl)	234.0	236.0
三塩化ビフェニル (2,4',5-Trichloro[13C12]biphenyl)	268.0	270.0
四塩化ビフェニル (2,2',5,5'-Tetrachloro[13C12]biphenyl)	302.0	304.0
五塩化ビフェニル (2,3',4,4',5-Pentachloro[13C12]biphenyl)	335.9	337.9
六塩化ビフェニル (2,2',4,4',5,5'-Hexachloro[13C12]biphenyl)	371.9	373.9
七塩化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[13C12]biphenyl)	405.8	407.8
八塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro[13C12]biphenyl)	439.8	441.8
九塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro[13C12]biphenyl)	473.8	475.8
十塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro[13C12]biphenyl)	509.7	511.7

シリンジスパイクの測定イオン

ペリレン d₁₂ : 264.2

(2) GC / 高分解能型MSの測定条件

- ・ カラム : キャピラリーカラム (長さ 25m , 内径 0.20mm , 膜厚 0.33 μm)
- ・ 液相 : 5%フェニルメチルシリコン (例 : HP 社 Ultra-2)
- ・ カラム温度条件 : 70 (1.9min)--8 /min--300 (15min)
- ・ 注入方法 : スプリットレス (パ - ジオフ時間 2分)
- ・ キャリア - ガス : He , カラム流量 : 1.63mL /min , 線速度 : 51.5cm/sec
- ・ 注入口温度 : 200
- ・ イオン源温度 : 250
- ・ イオン化電圧 : 70 eV
- ・ 注入量 : 1 ~ 2 μL
- ・ 試料導入法 : Capillary 質量幅 [ppm] : 400
- ・ イオン化法 : EI+ 制御場 : Electric Field
- ・ 加速電圧 [kV] : 10.0 スイッチング時間 [ミリ秒] : 50
- ・ 磁場コイル : HS 質量微調整法 : Lock & Check Method
- ・ 質量分解能 : 10000 マスロック用物質 : PFK. EIpos

- ・ SIM 検出法 : Fix

表7 ロックマス質量数

ロックマス 1	168.9888	ロックマス 3	318.9792
ロックマス 2	230.9856	ロックマス 4	442.9729

表8 対象物質の測定イオン (注21)

対象物質	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0364
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9974
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9587
四塩化ビフェニル	289.9224	291.9195
五塩化ビフェニル	323.8834	325.8805
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996
八塩化ビフェニル	427.7636	429.7606
九塩化ビフェニル	461.7246	463.7216
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6797

表9 サロゲート物質の測定イオン (注21)

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル (4-Chloro[13C12]biphenyl)	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル (4,4'- Dichloro[13C12]biphenyl)	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル (2,4',5- Trichloro[13C12]biphenyl)	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル (2,2',5,5'- Tetrachloro[13C12]biphenyl)	301.9626	303.9597
五塩化ビフェニル (2,3',4,4',5- Pentachloro[13C12]biphenyl)	335.9237	337.9207
六塩化ビフェニル (2,2',4,4',5,5'- Hexachloro[13C12]biphenyl)	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5'- Heptachloro[13C12]biphenyl)	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5'- Octachloro[13C12]biphenyl)	439.8038	441.8008
九塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonachloro[13C12]biphenyl)	473.7648	475.7619
十塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'- Decachloro[13C12]biphenyl)	509.7229	511.7199

シリンジスパイクの測定イオン

ペリレン d₁₂ : 264.169

(3) GC/MS 性能評価試験 (注23)

測定開始前に GC/MS 性能評価を行い、基準を満足することを確認した後、測定を行う。

(ア) GC の性能評価

・ p,p'-DDT, ベンジジン及びペンタクロロフェノールの 1mg/L 混合標準液(ヘキサン溶液)の 1µL を GC/MS に注入してスキミングモードで測定し, 次の確認を行う。

・ インサートの不活性さ及びカラムの性能評価

DDT の DDD 及び DDE への分解が, 20%を越えないこと, 及びベンジジンとペンタクロロフェノールが著しくテーリングしないことを確認する。これらを満足しない場合(特に DDT の 20%以上が分解した場合は), インサートを交換し, カラムの先端を数十 cm 切断除去するか, またはカラムを交換する。

(イ) SIM の感度確認

検量線の最下限濃度を測定し, 必要な感度が得られることを確認する。

(4) 検量線

感度係数法(RF)により試料を定量する。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む5段階以上の標準液1~2µlを測定し, 次式からRFを求める。RFの相対標準偏差が15%以下の場合は, 平均RFを用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に, 検量線の間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し, 得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら, 平均RFをそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は, 全ての標準液を測定し直して新たな平均RFを求めて試料の定量を行う。

$$RF=(As \times Cis)/(Ais \times Cs)$$

ここで, As: 対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais: サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis: 検量線標準液中のサロゲート物質質量(ng)

Cs: 検量線標準液中の対象物質質量(ng)

なお, KC-300~KC-600の混合液を用いた場合は, 個々の異性体の注入量(Cs, ng)は, 次式で求める。

各異性体量(ng) = 混合液注入量(ng) × 表11に示すKC平均値組成比(%) × 0.01

例えば, 100mg/LのKC-300~KC-600混合液を1µl注入した場合のBZ#1の注入量は, BZ#1の注入量(ng) = 100ng × 0.1856 × 0.01 = 0.1856ng となる。

(5) 試料の測定

GC/MS性能評価, SIMの感度確認及びRF確認後, 測定用試料液1~2µlをGCに注入して測定を行う(注24)。測定時8時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し, そのRFが平均RFの±15%以内であることを確認する。もし, この範囲を外れた場合は, GC/MSを再調整後, RFを確認して測定を再開する。

10 同定，定量及び計算

対象物質の有無の確認後，存在する場合は定量を行う。また，シリンジスパイクを用いてサロゲートの回収率を求める。

(1) 同定

(ア) PCB の同定

表2及び表3に示した PCB 溶出 window 決定混合物(5% phenyl methyl siloxane)は，PCB の IUPAC 番号 #1, #3, #10, #15, #19, #37, #54, #77, #104, #126, #155, #169, #188, #189, #202, #205, #206, #208, #209 の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は，GC カラムとして，5% phenyl methyl siloxane を用いて測定した場合の，各塩化物の中で最初と最後に溶出する異性体のリストである。4 塩化物を例に上げると，4 個ともオルソ位に塩素が置換した 2,2',6,6'-異性体(IUPAC 番号: #54)と，コプラナ PCB として有名な，オルソ位に塩素を持たない 3,3',4,4'-異性体(IUPAC 番号: #77)が，GC クロマト上では最初と最後のピークとなる。従って，クロマトグラムでの最初と最後の PCB 異性体溶出ウインドウの外側に存在するピークは，定量すべきピークではない。PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで，対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが，検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し(注25)，確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば，物質が存在していると思なす。PCB の全異性体の保持時間情報の例を表10に示す。また，SGE HT8 カラムの保持時間情報は，メーカーが公表している。これらを参考にして各 PCB 異性体を同定する(注26)。PCB 異性体は，高塩素化 PCB と溶出範囲が重複するため，同定時には塩素が脱離したフラグメントイオン(M-70)に注意する(注27)。

(イ) サロゲート物質の同定

定量イオン及び確認イオンのピークが，検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し(注25)，確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば，物質が存在していると思なす。

(2) 定量

本分析法では，次の2つの方法のいずれかを用いて塩素数毎の PCB 濃度及び総 PCB 濃度を求める。

(ア) 同一塩素数の PCB の定量イオン(通常分子イオン)のイオン強度に大きな差がないとして，標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均 RF を用いて，その塩素数の PCB 濃度を計算する。具体的には，表3に示した Wellington Laboratories の BP-MS を用い，BP-MS に含まれる各塩素数毎の平均 RF を用いて同一塩素数を持つ異性体の濃度を求める。

(イ) KC-300～KC-600 を等量混合し，表11に示した異性体毎の濃度を求め，それから塩素数毎の PCB 濃度及び総 PCB 濃度を算出する。この場合，KC-300～KC-600 に含まれ

ていない異性体は定量しない。

(ウ) 計算法

RF を用いて，次式から検出量(ng)を求める。

$$\text{検出量(ng)} = (\text{As} \times \text{Cis}) / (\text{Ais} \times \text{RF})$$

ここで，As：対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：試料に添加したサロゲート物質質量(ng)

1 1 分析精度管理

正確な分析値が得られていることを保証するために以下の作業を行い，その結果を記録・保存する。

(1) 内部精度管理

(ア) 10 検体又は 1 バッチ試験毎に全操作ブランク，二重分析及び添加回収試験(注 2 8) を各 1 検体以上行う。

- ・ 操作ブランクが通常を超えた場合は，原因を究明して対策を講じた後，全ての試料の再試験を行う。
- ・ 二重分析の結果が許容差(注 2 9)を超えた場合は，その試料について再試験を行う。
- ・ サロゲート物質の回収率は，50%～120%であることが望ましい。この範囲を大きく逸脱した場合は，原因を究明して全ての試料の再試験を行う。
- ・ 添加回収試験における回収率は，80%～120%であることが望ましい。この範囲を大きく逸脱した場合は，原因を究明して全ての試料の再試験を行う。

(イ) 標準物質の確認

標準原液の調製時に，異なる供給元の標準物質を用いて使用する標準物質を検定する。

(ウ) 保証標準試料(CRM)を半年に 1 回以上の頻度で分析し，正確さと精度を確認する。

(注 3 0)

1 2 注意事項

注 1：検出限界の算出法

試料の分析を開始する前に，次の試験を行い検出限界値を達成できることを確認しておく。達成できない場合は，試料量を増やすなどの対策を講じる。

- ・ 操作ブランクから対象物質が検出される場合

操作ブランクを 7 回行い，ブランク値の平均(x)及び標準偏差(s)を得て，次式から検出限界値(DL)を得る。

$$DL = x + 1.943 s$$

- ・ 操作ブランクから対象物質が検出されない場合

検量線の最下限の 2~5 倍（又は目標検出限界の 2~5 倍）になるよう精製水に対象物質を加えて、添加回収試験を行う。7 回の添加回収試験の結果から、検出値の標準偏差(s)を求めて、次式から検出限界値(DL)を得る。

$$DL = 1.943 s$$

注 2：四重極型 MS における 1 異性体当たりの検出限界値。検出限界値は、使用する装置の感度により異なるが、できるだけ低い値を目標とする。

注 3：各塩素数毎のマスペクトルの解裂が同一として定量する。なお、必要な場合は PCB の全異性体の検出値も求める。

注 4：ODS やポリマーなどを充填した固相抽出カートリッジや固相抽出ディスクにより、ヘキサン抽出と同等の抽出率が得られる場合は、固液抽出を用いることができる。

注 5：液液抽出または固液抽出のいずれの場合でも、排水など浮遊物質が多量に存在する試料では、抽出する前にガラス繊維ろ紙で試料をろ過する。次に、浮遊物質をろ紙と共に少量のアセトンで 2 回超音波抽出し、抽出液をろ液に合わせた後、抽出操作に移る。なお、この場合、サロゲート物質はろ過する前に添加し、十分に混合した後にろ過を行う。

注 6：試料容器の壁面に付着した目的物質の溶出と水中の懸濁成分に吸着した目的物質の水中への脱離を促進する目的で加える。

注 7：減圧濃縮では、室内からのコンタミに十分注意をする。

注 8：1M KOH / エタノール溶液 50ml を加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。なお、脂肪量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、1M KOH / エタノール溶液の添加量を 100ml にするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用精製水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。

注 9：アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

注 10：冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

注 11：少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。

注 12：水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。

注 13：硫酸洗浄では、分液ロートに残った水と硫酸とで発熱するため、注意が必要である。なお、生物試料では、硫酸処理に伴い夾雑物が生成する可能性があるため、硫酸処理が必要か事前に検討しておく。

注 14：固液抽出の溶離液としてアセトンなどの極性を持つ溶媒を用いた場合は、ヘキサンに溶媒転溶してカラムに負荷する。

注 15：事前に試料と同様の濃縮液を用いて溶出パターンを確認し、最小量のヘキサンで溶出する。

注 16：汚染の著しい底質では、目標検出限界を達成できない場合がある。そのような場

合は、シリカゲルカラムクリーンアップ後、次に示す順相 HPLC でさらにクリーンアップする。

カラム：(例) μ Bondapak NH₂, 9mm i.d. × 30cm, Waters 製(LC-NH₂)

溶離液：ヘキサンで PCB 画分を分取後、5%ジクロロメタン - ヘキサンで極性成分を溶出する。

試料液：シリカゲルカラムクリーンアップ溶出液を 400 μ l まで濃縮したもの。

注 17：アルカリ分解で底質試料中の硫黄は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅 5 ~ 10g を加えて 1 分間激しくかき混ぜ硫黄を除去後、濃縮する。

注 18：試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

注 19：四重極型 MS での測定を基本とするが、妨害を受けて正確な測定ができない場合は、高分解能 MS を使用するか、注 16 に示す順相 HPLC によるクリーンアップを行う。

注 20：全異性体の保持時間データがあるカラムを用いる場合は、その GC 条件を用いるとよい。

注 21：定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

注 22：試料中に七 ~ 十塩化ビフェニルが大量に含まれてサロゲート物質の測定を妨害する場合は、サロゲート物質の測定イオンを変更すること。

注 23：PCB は、GC カラムの調子が悪ければ、各異性体のピーク強度が違ってくる。

注 24：試料間のクロスコンタミを防止するため、高濃度の試料測定後は、溶媒を測定するなどしてキャリーオーバーが無いことを確認する。

注 25：最終試料液中に夾雑物が多い場合は、保持時間が遅くなることがある。

注 26：PCB 全異性体または KC300 ~ KC600 を測定して保持時間を確認するとその後の同定作業が容易である。

注 27：対象物質の M+70 に高塩素 PCB 由来のピークがないことを合わせて確認する。

注 28：添加回収試験は、試料と同じあるいは類似の試料に対象物質のアセトン標準液を検出限界の 5 ~ 10 倍量程度添加して行う。

注 29：許容差の求め方は、JIS Z8402、分析・試験の許容差通則、1974 を参照

注 30：PCB の CRM では、河川底質で NIST SRM 1939、魚試料で Wellington Laboratories の CARP-1 などがある。

1.3 添加回収試験結果

東京湾の底質 20g (湿泥) とマダイの可食部 20g に WindowsPCB19 種を各 100ng 添加して全操作を行い、得られた最終試料液に内標準としてフェナンソレン-d₁₀ を加えて測定した結果を表に示す。

東京湾底質添加回収試験結果（湿泥 20g，添加量 100ng）

IUPAC	PCB	検出量(ng)		平均回収率 %
		添加1	添加2	
1	2-	93.4	96	94.7
3	4-	101.9	108.1	105.0
10	2,6-	72.3	95.8	84.1
19	2,2',6-	54.2	68.5	61.4
15	4,4'-	96.6	101.4	99.0
54	2,2',6,6'-	42.2	46.3	44.3
104	2,2',4,6,6'-	64.4	68	66.2
37	3,4,4'-	162.5	114.1	138.3
155	2,2',4,4',6,6'-	77.3	78.6	78.0
77	3,3',4,4'-	103.3	126.1	114.7
188	2,2',3,4',5,6,6'-	75.4	79	77.2
126	3,3',4,4',5-	42.9	51.4	47.2
202	2,2',3,3',5,5',6,6-	77.3	102.4	89.9
169	3,3',4,4',5,5'-	59.9	51.6	55.8
189	2,3,3',4,4',5,5'-	156.6	175.2	111.1
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	60	80.4	70.2
205	2,3,3',4,4',5,5',6-	145.5	93.7	119.6
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6-	78.7	86.6	82.7
209	2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-	45.9	82.2	64.1

マダイ添加回収結果（20g，添加量 100ng）

IUPAC	PCB	検出量(ng)		平均回収率 %
		添加1	添加2	
1	2-	69	69.2	69.1
3	4-	76	93.2	84.6
10	2,6-	83.8	82.2	83.0
19	2,2',6-	96.3	90.2	93.3
15	4,4'-	83.2	87.1	85.2
54	2,2',6,6'-	90.1	84.4	87.3
104	2,2',4,6,6'-	56.7	60.5	58.6
37	3,4,4'-	100	83.1	91.6
155	2,2',4,4',6,6'-	77.1	74.6	75.9
77	3,3',4,4'-	77.3	82.1	79.7
188	2,2',3,4',5,6,6'-	78	75.2	76.6
126	3,3',4,4',5-	91.3	93.1	92.2
202	2,2',3,3',5,5',6,6-	58.4	57	57.7
169	3,3',4,4',5,5'-	64.6	65.7	65.2
189	2,3,3',4,4',5,5'-	53.7	59.2	56.5
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	64.8	69.8	67.3
205	2,3,3',4,4',5,5',6-	79.7	74	76.9
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6-	67.2	65.3	66.3
209	2,2',3,3',4,4',5,5,6,6'-	74.2	73.9	74.1

参考文献

- 1 ポリ塩化ビフェニル，平成 8 年度 化学物質分析法開発報告書，環境庁環境保健部環境安全課，1997．
- 2 4,4'-ジブロモビフェニル，平成 8 年度化学物質分析法開発報告書，環境庁環境保健部環境安全課，1997．
- 3 JIS Z8402，分析・試験の許容差通則，1974．
- 4 WHO 環境保健クライテリア，日本化学物質安全・情報センター，1994．
- 5 Analytical Chemistry of PCBs, M. D. Erickson, Butterworth Publishers, 1986.
- 6 Polychlorinated biphenyls in the environment, V. Lang, *J. Chromatogr.*, **595**, 1-43, 1992.
- 7 Mass Spectrometric Determination of Polychlorinated Biphenyls as Isomer Groups, J. E. Gebhart, T. L. Hayes, A. L. Alford-Stevens and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **57**, 2458-2463, 1985.
- 8 Determination of Byproduct Polychlorobiphenyls in Commercial Products and Waters by High-Resolution Gas Chromatography/Electron Impact Mass Spectrometry, M. D. Erickson, J. S. Stanley, J. K. Turman, J. E. Going, D. P. Redford and D. T. Heggem, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 71-76, 1988.
- 9 Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated pesticides in marine reference materials, M. M. Schantz, R. M. Parris, J. Kurz, K. Ballschmiter and S. A. Wise, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 766-778, 1993.

ポリ塩化ビフェニルの分析フローチャート

《水質試料》



《底質・生物試料》

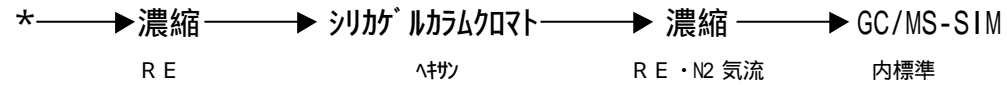
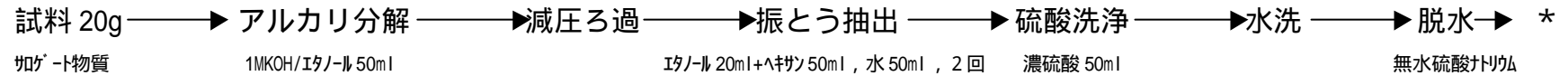


表 1 0 P C B 異性体のIUPAC番号及び保持時間

GC conditions

Injection : Pulsed splitless (35 psi, 1.5 min) ; 200 C ; purge off time, 2min

Column : HP-5 (same as ultra2), 0.25 mm i.d., 30 m , 0.25 um

Oven temp. : 80 C (2min) - 8 C/min - 300 C (5.5min)

Carrier : He, 26cm/s , constant flow mode

	IUPAC	R t [min]		IUPAC	R t [min]		IUPAC	R t [min]
mono-	1	13.45	penta-	97	22.19	octa-	199	26.60
	2	14.53		87	22.31		203/196	26.71
	3	14.66		85	22.41		195	
di-	10/4	15.28		110	22.53		194	27.87
	7/9	15.97		82	22.82		205	
	6	16.26		124	22.86	nona-	208	27.31
	8/5	16.42		107	22.93		207	
	14	16.79		123	23.01		206	28.54
	11	17.31		118	23.12	deca-	209	29.17
	12/13	17.48		114	23.39			
	15	17.61		122	23.50			
tri-	19	16.98		105	23.75			
	30	17.20		126	24.45			
	18	17.56	hexa-	155	21.43			
	17	17.62		136	22.47			
	24/27	17.83		151	22.81			
	16/32	18.06		135/147	22.92			
	23			149	23.08			
	34	18.28		134	23.34			
	29	18.39		131	23.39			
	26	18.51		146	23.50			
	25	18.58		153	23.63			
	31/28	18.73		132	23.72			
	33/20	19.00		141	23.91			
	22	19.19		130	24.08			
	35	20.02		137	24.15			
	37	20.20		138	24.25			
tetra-	54	18.42		158	24.49			
	50	18.73		129	24.78			
	53	19.02		128/167	24.89			
	51	19.14		156	25.40			
	45	19.33		157	25.50			
	69/46	19.50		169	26.20			
	52	19.60	hepta-	188	23.47			
	49	19.72		179	24.09			
	47/75/48	19.79		176	24.19			
	44	20.11		186				
	42	20.20		178				
	41/64	20.42		175				
	40	20.62		187	24.65			
	67	20.74		183	24.77			
	63	20.87		185	24.89			
	74	20.97		174	25.15			
	70	21.06		177	25.29			
	66	21.14		171	25.43			
	55	21.33		173				
	60/56	21.55		172				
	77	22.56		180	25.77			
penta-	104	19.97		193				
	96	20.51		191				
	100	20.75		170/190				
	95	21.14		189	26.99			
	91	21.30	octa-	202	25.34			
	92/84	21.55		201				
	101	21.67		204				
	99	21.79		197				
	119	21.95		200	25.53			
	83	22.05		198				

表 1 1 KC-300 , KC-400 , KC-500及びKC-600標準液中の異性体組成比

GC/MS条件	注入口	280
	カラム温度	130 (1min)-20 /min-220 -5 /min-320 (14.5)
	イオン源	340
	Trap Current(μ A)	500
	Electron Energy(eV)	40
	Emission Current(mA)	1.13
	Filament Current(A)	4.51
	カラム	HT-8: 50m * 0.22mm i.d., 0.25um

塩素数	溶出順位	BZ#	KC300 組成比 (%)	KC400 組成比 (%)	KC500 組成比 (%)	KC600 組成比 (%)	K C 平均値 組成比 (%)
1	1	1	0.44986024	0.19758507	0.06669843	0.02822865	0.1855931
1	2	2	0.05677848	0.03841932	0.01905669	0.00705716	0.03032791
1	3	3	0.23584906	0.08781559	0.02382087	0.00940955	0.08922377
2	2	4	2.79524808	0.43358946	0.26202954	0.17407669	0.91623594
2	6	5	4.36757512	0.45554336	0.1619819	0.11056222	1.27391565
2	5	6	0.96086653	0.08781559	0.06193425	0.03999059	0.28765174
2	4	7	0.24021663	0.11525796	0.02858504	0.01176194	0.09895539
2	6	8	0	0	0	0	0
2	3	9	0.37997904	0.11525796	0.04764173	0.01646671	0.13983636
2	1	10	0	0	0	0	0
2	8	11	0.26642208	0.08232711	0.01429252	0.00470478	0.09193662
2	9	12	0.13539483	0.06586169	0.03811339	0.01646671	0.06395916
2	9	13	0	0	0	0	0
2	7	14	0	0	0	0	0
2	10	15	1.66404612	0.14270033	0.04287756	0.02352388	0.46828697
3	8	16	4.36757512	1.38858397	0.37160553	0.18348624	1.57781272
3	4	17	4.78686233	1.30076839	0.29061458	0.15996236	1.63455192
3	3	18	13.4346611	4.95609221	0.80990948	0.36932486	4.89249691
3	1	19	1.32774284	0.26344676	0.08575512	0.08468596	0.44040767
3	15	20	4.07931516	1.44346872	0.35731301	0.11291461	1.49825287
3	15	21	0	0	0	0	0
3	16	22	4.28022362	1.41053787	0.18580276	0.06821924	1.48619587
3	9	23	0	0	0	0	0
3	5	24	0.14412998	0.06586169	0.10481182	0.02587626	0.08516994
3	12	25	0.79926625	0.12623491	0.03334921	0.0188191	0.24441737
3	11	26	2.06586303	0.45554336	0.09528347	0.0376382	0.66358202
3	6	27	0.68570929	0.13172338	0.01429252	0.0188191	0.21263607
3	14	28	4.36757512	3.91877058	0.30967127	0.13643849	2.18311387
3	10	29	0.10045423	0.08232711	0.10481182	0	0.07189829
3	2	30	0	0	0	0	0
3	13	31	10.2026555	5.18660812	0.33349214	0.15055281	3.96832714
3	7	32	3.17085954	0.98792536	0.11434016	0.0564573	1.08239559
3	15	33	0	0	0	0	0
3	9	34	0.03930818	0	0	0	0.00982704
3	20	35	0.06551363	0	0.05240591	0.02117149	0.03477276
3	17	36	0.1222921	0.29088913	0.1429252	0	0.13902661
3	21	37	2.27550664	0.64215148	0.17627442	0.03528582	0.78230459
3	19	38	0	0	0.05717008	0	0.01429252
3	18	39	0	0	0.02858504	0	0.00714626
4	15	40	0.53284416	0.79582876	0.0714626	0.01646671	0.35415056
4	14	41	0.44112509	0.61470911	0.13816103	0.04704775	0.31026075
4	11	42	1.83438155	2.83205269	0.20009528	0.0564573	1.23074671

塩素数	溶出順位	BZ#	KC300 組成比 (%)	KC400 組成比 (%)	KC500 組成比 (%)	KC600 組成比 (%)	K C 平均値 組成比 (%)
4	7	43	2.07023061	3.84193194	0.57170081	0.08233357	1.64154923
4	10	44	5.1974144	10.3183315	2.30109576	0.22582922	4.51066772
4	5	45	1.51118099	1.92096597	0.27155788	0.15525759	0.96474061
4	6	46	1.7557652	3.81997805	2.06765126	0.12938132	1.94319396
4	8	47	0.69881202	1.2349067	0.13816103	0.06586685	0.53443665
4	8	48	0	0	0	0	0
4	7	49	0	0	0	0	0
4	2	50	0.02183788	0.0219539	0	0	0.01094794
4	4	51	0.37561146	0.49396268	0.02858504	0.01646671	0.22865647
4	6	52	0	0	0	0	0
4	3	53	1.13120196	1.71789243	0.1619819	0.04940014	0.7651191
4	1	54	0.02620545	0.0219539	0	0	0.01203984
4	22	55	0.13102725	0	0	0	0.03275681
4	23	56	1.52428372	3.54006586	0.40019057	0.07998118	1.38613033
4	15	57	0	0	0	0	0
4	17	58	0.0873515	0.21953897	0.00952835	0	0.0791047
4	10	59	0.44986024	0.39517014	0.06193425	0.01411433	0.23026974
4	23	60	0	0	0	0	0
4	18	61	1.04385045	2.766191	0.36207718	0.04704775	1.0547916
4	9	62	0	0	0	0	0
4	17	63	0	0	0	0	0
4	13	64	2.40216632	5.15367728	0.55740829	0.07527641	2.04713207
4	8	65	0	0	0	0	0
4	21	66	3.721174	9.07244786	0.95759886	0.13643849	3.4719148
4	16	67	0.21401118	0.20307355	0.0714626	0.01176194	0.12507732
4	14	68	0	0	0	0	0
4	6	69	0	0	0	0	0
4	19	70	3.59014675	5.4884742	3.05383516	0.21171489	3.08604275
4	13	71	1.17487771	2.2557629	0.1619819	0.03999059	0.90815327
4	12	72	0	0	0	0	0
4	6	73	0	0	0	0	0
4	18	74	0	0	0	0	0
4	8	75	0	0	0	0	0
4	20	76	0	0	0	0	0
4	27	77	0.22711391	0.56531284	0.41448309	0.36697248	0.39347058
4	25	78	0	0	0	0	0
4	24	79	0	0	0	0	0
4	20	80	0	0	0	0	0
4	26	81	0	0	0	0.14349565	0.03587391
5	18	82	0.13539483	1.08122942	1.11481658	0.35991531	0.67283904
5	13	83	0.00873515	0.13172338	0.18580276	0.00940955	0.08391771
5	9	84	0.17907058	1.31723381	3.35397808	0.67513526	1.38135443
5	16	85	0.06551363	0.63666301	0.05717008	0.05880969	0.2045391
5	14	86	0.06114605	0.4884742	0.78608861	2.58762644	0.98083383
5	15	87	0.05677848	0.43358946	0.95759886	0.06821924	0.37904651
5	7	88	0.0524109	0.29637761	0.3049071	0.05410492	0.17695013
5	9	89	0	0	0	0	0
5	9	90	0	0	0	0	0
5	7	91	0	0	0	0	0
5	8	92	0.08298393	0.54335895	0	0.21171489	0.20951444
5	6	93	0.174703	1.11416026	2.52501191	0.69160198	1.12636929
5	5	94	0	0.04939627	0.02858504	0.01176194	0.02243581
5	6	95	0	0	0	0	0

塩素数	溶出順位	BZ#	KC300 組成比 (%)	KC400 組成比 (%)	KC500 組成比 (%)	KC600 組成比 (%)	K C 平均値 組成比 (%)
5	2	96	0.03057303	0.12623491	0.05717008	0.04469537	0.06466834
5	14	97	0	0	0	0	0
5	6	98	0	0	0	0	0
5	11	99	0.24895178	2.15697036	2.95855169	0.29640085	1.41521867
5	4	100	0	0.0219539	0.00952835	0	0.00787056
5	9	101	0	0	0	0	0
5	6	102	0	0	0	0	0
5	3	103	0	0.04390779	0.03811339	0	0.0205053
5	1	104	0	0	0	0	0
5	26	105	0.1222921	1.66849616	2.31538828	0	1.02654414
5	22	106	0.1222921	1.39407245	3.84945212	0.21406728	1.39497099
5	20	107	0	0.12074643	0.20485946	0.01411433	0.08493005
5	20	108	0	0	0	0	0
5	13	109	0	0	0	0	0
5	17	110	0.37997904	3.60592755	9.6950929	0.98565044	3.66666248
5	15	111	0	0	0	0	0
5	12	112	0.00873515	0.06037322	0.05717008	0.00940955	0.033922
5	10	113	0	0	0	0	0
5	23	114	0.01310273	0.1481888	0.14768938	0	0.07724523
5	15	115	0	0	0	0	0
5	15	116	0	0	0	0	0
5	14	117	0	0	0	0	0
5	22	118	0	0	0	0	0
5	12	119	0	0	0	0	0
5	16	120	0	0	0	0	0
5	7	121	0	0	0	0	0
5	24	122	0.01310273	0.06037322	0.14768938	0	0.05529133
5	21	123	0	0.10428101	0.09051929	0	0.04870008
5	19	124	0	0.11525796	0.29061458	0.0188191	0.10617291
5	14	125	0	0	0	0	0
5	27	126	0	0	0	0.0376382	0.00940955
5	25	127	0	0	0	0	0
6	31	128	0	0.15367728	2.64411625	0	0.69944838
6	27	129	0	0.04390779	0.87660791	0.3058104	0.30658152
6	23	130	0	0.06586169	0.8956646	2.00188191	0.74085205
6	16	131	0	0	0.12863268	0.06351447	0.04803679
6	18	132	0.02620545	0.28540066	4.38303954	0	1.17366141
6	15	133	0	0	0.11910434	0.06351447	0.0456547
6	14	134	0	0.03841932	0.83849452	0.40461068	0.32038113
6	9	135	0	0.07135016	1.47689376	1.59491884	0.78579069
6	6	136	0.01310273	0.09330406	1.61981896	2.22065396	0.98671993
6	22	137	0	0.07683864	0.81467365	0.27993413	0.29286161
6	25	138	0.06114605	0.57080132	11.6341115	7.09715361	4.84080312
6	11	139	0.03930818	0.20307355	4.38780372	6.71371442	2.83597496
6	12	140	0	0	0	0	0
6	21	141	0	0.10976948	2.08670796	3.35450482	1.38774557
6	16	142	0	0	0	0	0
6	13	143	0	0	0	0.1340861	0.03352152
6	10	144	0	0.05488474	0.76703192	1.04681251	0.46718229
6	4	145	0	0	0	0	0
6	17	146	0	0.03841932	0.65269176	0.60926841	0.32509487
6	10	147	0	0	0	0	0
6	5	148	0	0	0	0	0

塩素数	溶出順位	BZ#	KC300 組成比 (%)	KC400 組成比 (%)	KC500 組成比 (%)	KC600 組成比 (%)	K C 平均値 組成比 (%)
6	11	149	0	0	0	0	0
6	2	150	0	0	0	0.00940955	0.00235239
6	8	151	0	0.07683864	1.648404	5.09997648	1.70630478
6	3	152	0	0	0	0.0376382	0.00940955
6	19	153	0.07424878	0.36772777	9.7665555	0	2.55213301
6	7	154	0	0	0.0714626	0	0.01786565
6	1	155	0	0	0	0	0
6	33	156	0	0.08781559	1.44830872	0.46577276	0.50047427
6	34	157	0	0.03293085	0.33349214	0.41872501	0.196287
6	26	158	0	0.04390779	0.79561696	0.47988709	0.32985296
6	29	159	0	0	0	0	0
6	26	160	0	0	0	0	0
6		161	0	0	0	0	0
6	30	162	0	0	0	0	0
6	24	163	0	0.06586169	1.40066698	1.60432839	0.76771427
6	24	164	0	0	0	0	0
6	17	165	0	0	0	0	0
6	28	166	0	0	0.08099095	0	0.02024774
6	32	167	0	0.03293085	0.5192949	0.31992472	0.21803762
6	20	168	0	0	0	0	0
6	35	169	0	0	0	0	0
7	21	170	0	0	0.89090043	4.03434486	1.23131132
7	14	171	0	0	0.33349214	1.28205128	0.40388586
7	16	172	0	0	0.11910434	0.79275465	0.22796475
7	15	173	0	0	0.04764173	0.08939073	0.03425812
7	11	174	0	0	0.63363506	6.34438956	1.74450615
7	7	175	0	0	0.03334921	0.17407669	0.05185648
7	4	176	0	0	0.10481182	0.83274524	0.23438926
7	13	177	0	0	0.38589805	3.09809457	0.87099815
7	6	178	0	0	0.09528347	1.10797459	0.30081452
7	3	179	0	0	0.2334445	3.11456128	0.83700144
7	18	180	0	0	1.21010005	13.0604564	3.5676391
7	12	181	0	0	0	0	0
7	8	182	0	0	0.25726536	3.84144907	1.02467861
7	9	183	0	0	0.39066222	3.23923783	0.90747501
7	2	184	0	0	0	0	0
7	10	185	0	0	0.05240591	0.88214538	0.23363782
7	5	186	0	0	0	0	0
7	8	187	0	0	0	0	0
7	1	188	0	0	0	0	0
7	23	189	0	0	0	0.08703834	0.02175959
7	22	190	0	0	0.14768938	1.0491649	0.29921357
7	20	191	0	0	0.02382087	0.1529052	0.04418152
7	17	192	0	0	0	0	0
7	19	193	0	0	0.03811339	0	0.00952835
8	9	194	0	0	0	2.78993178	0.69748295
8	8	195	0	0	0	1.27734651	0.31933663
8	7	196	0	0	0	1.78546224	0.44636556
8	4	197	0	0	0	0.11056222	0.02764056
8	6	198	0	0	0	1.80898612	0.45224653
8	5	199	0	0	0	2.35238767	0.58809692
8	2	200	0	0	0	0.45401082	0.11350271
8	6	201	0	0	0	0	0

塩素数	溶出順位	BZ#	KC300 組成比 (%)	KC400 組成比 (%)	KC500 組成比 (%)	KC600 組成比 (%)	K C 平均値 組成比 (%)
8	1	202	0	0	0	0.64690661	0.16172665
8	7	203	0	0	0	0	0
8	3	204	0	0	0	0	0
8	10	205	0	0	0	0.10820983	0.02705246
9	3	206	0	0	0	0.7057163	0.17642908
9	2	207	0	0	0	0.06821924	0.01705481
9	1	208	0	0	0	0.13173371	0.03293343
10	1	209	0	0	0	0.00940955	0.00235239
11			100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000